
Verfahren zur Dehydrierung von Carbonylverbindungen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alpha, beta-ungesättigten acyclischen oder cyclischen Carbonylverbindungen durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen in der Gasphase an einem heterogenen Dehydrierkatalysator.

10

Aus der JP 49127909 A2 ist ein Verfahren zur Dehydrierung von gesättigten Ketonen beschrieben. Demnach kann Butanon bei 500°C an einem Eisenoxid, Aluminiumoxid und Kaliumoxid enthaltenden Katalysator unter Zusatz von Wasserdampf mit 5,5%igem Umsatz und 83%iger Selektivität zu 1-Buten-3-on umgesetzt werden.

15

Allerdings müssen solche Katalysatoren auf Basis von Eisenoxid mit relativ viel Wasserdampf im Verhältnis zum zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff eingesetzt werden und deaktivieren unter dem Einfluss von Kohlenwasserstoffen mit Oxofunktionen dennoch sehr rasch.

20

Aus der US 6,433,229 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen alpha, beta-ungesättigten Ketonen durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten Ketone, insbesondere die Dehydrierung von Cyclopentanone zu 2-Cyclopenten-1-on, in der Gasphase an Heterogenkatalysatoren in Anwesenheit von weniger als 0,1 mol Sauerstoff pro Mol des zu dehydrierenden Edukts beschrieben. Als Katalysatoren werden CuO, AgO, PdO, NiO, Mn₂O₃ oder Re₂O₇ auf ZnO, CaO, BaO, SiO₂ oder Al₂O₃ beschrieben. In einem Beispiel wird ein Katalysator enthaltend 9,5% Pd und 0,55 Pt auf ZrO₂ eingesetzt. Die Regenerierung der Katalysatoren soll laut Beschreibung bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C stattfinden.

30

Auch die in der US 6,433,229 B1 beschriebenen Katalysatoren werden unter den dort beschriebenen Bedingungen binnen Stunden deaktiviert. Darüber hinaus ist eine Regenerierung bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C reaktionstechnisch wenig praktikabel, da zur Vermeidung höherer hot-spot-Temperaturen einerseits eine sehr starke Verdünnung des sauerstoffhaltigen Gases mit Inertgas erforderlich ist, was die Regenerierung langwierig, mühsam und teuer macht. Darüber hinaus reichen

35

Temperaturen zwischen 400 und 500°C in der Regel nicht aus, um kohlenstoffhaltige Ablagerungen binnen angemessener Regenerierungszeiten vollständig aus den Katalysatoren, insbesondere aus tiefer liegenden Porensystemen zu entfernen. Andererseits können jedoch höhere hot-spot-Temperaturen zu einer Schädigung der beschriebenen Katalysatoren, beispielsweise durch Sinterung der oxidischen Materialien, führen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb ein verbessertes Verfahren zur Dehydrierung von Oxofunktionen enthaltenden Kohlenwasserstoffen an Heterogenkatalysatoren in der Gasphase zu finden. Dieses soll insbesondere auch eine einfache und praktikable Regenerierung der Katalysatoren beinhalten.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von alpha, beta-ungesättigten acyclischen oder cyclischen Carbonylverbindungen durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen in der Gasphase an einem heterogenen Dehydrierungskatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Dehydrierungskatalysator Platin und/oder Palladium und Zinn auf einem oxidischen Träger enthält.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren weisen im allgemeinen einen Träger und eine Aktivmasse auf. Der Träger besteht dabei aus einem wärmebeständigen Oxid oder Mischoxid. Bevorzugt enthält der Dehydrierungskatalysator als Träger ein Metalloxid, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zirkondioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Lanthanoxid, Ceroxid und deren Gemischen. Bevorzugte Träger sind Zirkondioxid und/oder Siliziumdioxid, besonders bevorzugt sind Gemische aus Zirkondioxid und Siliziumdioxid.

Die Aktivmasse des erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysators enthält als Aktivmetalle Platin und/oder Palladium. Daneben enthält der Dehydrierkatalysator Zinn. Im allgemeinen enthält der Dehydrierkatalysator 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew.-% Palladium und/oder Platin und 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1 Gew.-% Zinn, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dehydrierkatalysators. Enthält der Dehydrierungskatalysator Platin als Aktivmetall, so beträgt das Gewichtsverhältnis Platin : Zinn vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere ungefähr 2.

Darüber hinaus kann der Dehydrierungskatalysator ein oder mehrere Elemente der I. und/oder II. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt Kalium und/oder Cäsium. Weiterhin kann der Dehydrierungskatalysator ein oder mehrere Elemente der III. Nebengruppe

einschließlich der Lanthaniden und Actiniden enthalten, bevorzugt Lanthan und/oder Cer. Schließlich kann der Dehydrierungskatalysator ein oder mehrere Elemente der III. und/oder weitere Elemente der IV. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Bor, Gallium, Silizium und Blei.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Dehydrierungskatalysator neben Palladium und/oder Platin und Zinn zusätzlich mindestens ein Element der I. und/oder II. Hauptgruppe und mindestens ein Element der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden.

10

In vorteilhaften Ausführungsformen enthält die Aktivmasse folgende weitere Komponenten:

- mindestens ein Element aus der I. oder II. Hauptgruppe, bevorzugt Caesium und/oder Kalium mit einem Gehalt von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators;
- mindestens ein Element der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden, bevorzugt Lanthan und/oder Cer mit einem Gehalt von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

20

Der Dehydrierungskatalysator ist bevorzugt halogenfrei.

Herstellung des Dehydrierungskatalysators

- 25 Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren können Precursoren für Oxide des Zirkons, Siliciums, Aluminiums, Titans, Magnesiums, Lanthans oder Cers, die sich durch Calcinieren in die Oxide umwandeln lassen, eingesetzt werden. Diese können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel nach dem Sol-Gel-Verfahren, Fällung der Salze, Entwässern der entsprechenden Säuren, Trockenmischen, 30 Aufschlännen oder Sprühtrocknen hergestellt werden. Zum Beispiel kann zur Herstellung eines $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Mischoxides zunächst ein wasserreiches Zirkonoxid der allgemeinen Formel $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durch Fällung eines geeigneten Zirkon enthaltenden Precursors hergestellt werden. Geeignete Precursoren des Zirkons sind z.B. $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, ZrOCl_2 , oder ZrCl_4 . Die Fällung selbst erfolgt durch Zugabe einer Base wie zum Beispiel 35 NaOH , KOH , Na_2CO_3 und NH_3 und ist beispielsweise in der EP-A 0 849 224 beschrieben. Zur Herstellung eines $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ -Mischoxides kann der zuvor erhaltene Zirkon enthaltende Precursor mit einem Silizium enthaltenden Precursor gemischt werden. Gut geeignete

Precursoren für SiO_2 sind z. B. wasserhaltige Sole des SiO_2 wie Ludox™. Die Mischung der beiden Komponenten kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprühtrocknen in einem Sprühturm erfolgen.

- 5 Zur Herstellung eines $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxides kann die wie oben beschrieben erhaltene $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ -Pulvermischung mit einem Aluminium enthaltenden Precursor versetzt werden. Dies kann z.B. durch einfaches mechanisches Mischen in einem Knetter erfolgen. Die Herstellung des $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxides kann aber auch in einem einzigen Schritt durch Trockenmischung der einzelnen Precursoren erfolgen.

10

Die Träger für die erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren haben unter anderem den Vorteil, dass sie sich leicht verformen lassen. Dazu wird die erhaltene Pulvermischung im Knetter mit einer konzentrierten Säure versetzt und dann in einen Formkörper, z.B. mittels einer Strangpresse oder eines Extruders, überführt.

15

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren besitzen in besonderen Ausgestaltungsformen eine definierte Porenstruktur. Bei der Verwendung von Mischoxiden besteht die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Porenstruktur. Die Korngröße der verschiedenen Precursoren beeinflussen das Porengefüge. So lassen sich
20 beispielsweise über die Verwendung von Al_2O_3 mit einem geringen Glühverlust und einer definierten Korngrößenzusammensetzung Makroporen im Gefüge erzeugen. Bewährt hat sich in diesem Zusammenhang die Verwendung von Al_2O_3 mit einem Glühverlust von etwa 3% (z.B. Puralox®).

- 25 Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Herstellung der Träger mit speziellen Porenradienverteilungen für die erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren besteht in der Zugabe verschiedener Polymere während der Herstellung, die durch Calcinierung teilweise oder vollständig entfernt werden, wobei Poren in definierten Porenradienbereichen entstehen. Die Mischung der Polymere und der Oxid-Precursoren
30 kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprühtrocknen in einem Sprühturm erfolgen.

- Besonders bewährt zur Herstellung der Träger mit bimodaler Porenradienverteilung hat sich die Verwendung von PVP (Polyvinylpyrrolidon). Wird dieses in einem Herstellschritt
35 zu einem oder mehreren Oxid-Precursoren für Oxide der Elemente Zr, Ti, Al oder Si gegeben, so entstehen nach dem Calcinieren Makroporen im Bereich von 200 bis 5000 nm. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von PVP ist die leichtere Verformbarkeit des Trägers. So

können aus frisch gefälltem wasserhaltigem $\text{ZrO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, das vorher bei 120°C getrocknet wurde, unter Zusatz von PVP und Ameisensäure auch ohne weitere Oxid-Precursoren mühelos Stränge mit guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

- 5 Die Calcinierung der Träger für die erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren erfolgt zweckmäßigerweise nach dem Aufbringen der Aktivkomponenten und wird bei Temperaturen von 400 bis 1000°C , bevorzugt von 500 bis 700°C , besonders bevorzugt bei 550 bis 650°C und insbesondere bei 560 bis 620°C durchgeführt. Die Calcinierungstemperatur sollte dabei üblicherweise mindestens so hoch sein wie die
- 10 Reaktionstemperatur der Dehydrierung, bei welcher die erfindungsgemäßen Dehydrierungskatalysatoren eingesetzt werden.

Die Träger der erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren weisen nach der Calcinierung im allgemeinen hohe BET-Oberflächen auf. Die BET-Oberflächen sind im

15 Allgemeinen größer als $40 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt größer als $50 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt größer als $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Porenvolumen der erfindungsgemäßen Dehydrierungskatalysatoren beträgt üblicherweise $0,2$ bis $0,6 \text{ ml/g}$, bevorzugt $0,25$ bis $0,5 \text{ ml/g}$. Der durch Hg-Porosimetrie bestimmbare mittlere Porendurchmesser der erfindungsgemäßen Dehydrierungskatalysatoren liegt zwischen 3 und 20 nm , bevorzugt zwischen 4 und 15 nm .

20 Charakteristisch für die erfindungsgemäß eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren ist weiterhin eine bimodale Porenradienverteilung. Die Poren liegen dabei im Bereich bis 20 nm und zwischen 40 und 5000 nm . Bezogen auf das gesamte Porenvolumen des Dehydrierungskatalysators besitzen diese Poren in Summe mindestens einen Anteil von

25 70% . Der Anteil an Poren kleiner als 20 nm beträgt dabei im allgemeinen zwischen 20 und 60% , der Anteil an Poren zwischen 40 und 5000 nm beträgt im allgemeinen ebenfalls 20 bis 60% .

Die Aufbringung der dehydrieraktiven Komponente erfolgt in der Regel durch Tränkung

30 mit einem geeigneten Metallsalzprecursor. Statt durch Tränkung kann die dehydrieraktive Komponente aber auch durch andere Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen des Metallsalzprecursors erfolgen. Geeignete Metallsalzprecursoren sind z.B. die Nitrate, Acetate und Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle. Bevorzugt werden Platin als H_2PtCl_6 , Platin(II)oxalat oder

35 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ und Palladium als Palladium(II)oxalat oder $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ eingesetzt. Als Lösungsmittel für die Metallsalzprecursoren eignet sich Wasser genauso wie organische

Lösungsmittel. Besonders geeignet sind Wasser und niedere Alkohole wie Methanol und Ethanol.

Geeignete Precursoren bei der Verwendung von Edelmetallen als dehydrieraktive Komponente sind auch die entsprechenden Edelmetallsole, die nach einem der bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Reduktion eines Metallsalzes in Gegenwart eines Stabilisators wie PVP mit einem Reduktionsmittel, hergestellt werden können. Die Herstelltechnik wird in der deutschen Patentanmeldung DE 195 00 366 ausführlich behandelt.

- Die weiteren Komponenten der Aktivmasse können entweder während der Herstellung des Trägers, z.B. durch gemeinsame Fällung, oder nachträglich, zum Beispiel durch Tränken des Trägers mit geeigneten Precursor-Verbindungen, aufgebracht werden. Als Precursor-Verbindungen verwendet man in der Regel Verbindungen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum Beispiel Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate, Chloride oder gemischte Hydroxycarbonate der entsprechenden Metalle.

- Zum Aufbringen von Alkali- und Erdalkalimetallen setzt man zweckmäßigerweise wässrige Lösungen von Verbindungen ein, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind z.B. Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate oder basische Carbonate der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Wird der Katalysatorträger mit Metallen der III. Haupt- oder Nebengruppe dotiert, so werden häufig die Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Acetate, Formiate oder Oxalate eingesetzt, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen, beispielsweise $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_3(\text{CO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Lanthanacetat, Lanthanformiat oder Lanthanoxalat.

- Der Dehydrierungskatalysator kann im Reaktor fest angeordnet oder z.B. in Form eines Wirbelbettes eingesetzt werden und eine entsprechende Gestalt haben. Geeignet sind z.B. Formen wie Splitt, Tabletten, Monolithe, Kugeln oder Extrudate (Stränge, Wagenräder, Sterne, Ringe).

Herstellung eines bevorzugten Katalysatorträgers

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Katalysatorträger eingesetzt, der dadurch erhältlich ist, dass man Zirkondioxidpulver mit einer monomeren, oligomeren oder polymeren Organosiliciumverbindung als Bindemittel, gegebenenfalls einem Porenbildner, gegebenenfalls einer Säure, Wasser

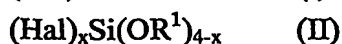
sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen zu einer knetbaren Masse vermischt, die Masse homogenisiert, zu Formkörpern formt, trocknet und calciniert.

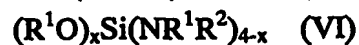
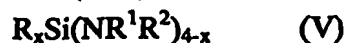
5 Durch das Vermischen von im wesentlichen monoklinem Zirkondioxidpulver, welches eine hohe Oberfläche aufweist, mit einer Organosiliciumverbindung als Bindemittel, welche beim Calcinieren SiO_2 bildet, Formung zu Formkörpern wie Tabletten, Strängen und Kugeln und Calcinieren der Formkörper lassen sich Katalysatorträger mit hoher mechanischer Stabilität und einer für die Dehydrierung von Carbonylverbindungen sehr gut geeigneten Porenstruktur herstellen. Die erhaltenen Katalysatorträger sind ausreichend
10 stabil, um mehrere hundert oxidative Regenerierzyklen ohne mechanische Schädigung und Aktivitätsverlust zu überstehen.

Die als Bindemittel eingesetzten Organosiliciumverbindungen sind im allgemeinen flüssig. Dadurch wird das hochoberflächige Zirkondioxid beim Vermischen gleichmäßig mit der
15 Organosiliciumverbindung benetzt, wodurch die Zirkondioxidpartikel von der Organosiliciumverbindung umschlossen und teilweise durchtränkt werden. Daraus resultiert eine hohe Bindungsverstärkung zwischen den Zirkondioxidpartikeln und eine sehr gute mechanische Stabilität der erhaltenen Katalysatorträger-Formkörper. Beim Calcinieren der Katalysatorträger-Formkörper verbrennen die organischen Reste des
20 siliciumorganischen Bindemittels. Dabei wird SiO_2 gebildet, welches in der Zirkondioxidmatrix sehr fein verteilt vorliegt. Durch die Verbrennung der organischen Reste des siliciumorganischen Bindemittels entstehen zusätzliche Poren. Diese Poren sind aufgrund der gleichmäßigen Verteilung des siliciumorganischen Bindemittels in der Zirkondioxidmatrix ebenfalls sehr gleichmäßig verteilt. Dadurch wird die Gesamtporosität
25 des Katalysatorträgers erhöht. Durch die Gegenwart von SiO_2 wird zudem eine Stabilisierung des Zirkondioxids gegen thermische Sinterung bewirkt. Diese ist umso ausgeprägter, je gleichmäßiger das Siliciumdioxid verteilt ist.

Als siliciumorganisches Bindemittel geeignet sind monomere, oligomere oder polymere
30 Silane, Alkoxysilane, Aryloxyilane, Acyloxysilane, Oximinosilane, Halogensilane, Aminoxyasilane, Aminosilane, Amidosilane, Silazane oder Silikone, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A24, auf den Seiten 21 bis 56 beschrieben sind. Insbesondere gehören dazu die monomeren Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formeln (I) bis (VI):

35





5

worin

Hal unabhängig voneinander Halogen (F, Cl, Br oder I),

R unabhängig voneinander H oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Arylalkyl- oder Arylrest,

10 R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Acyl-, Arylalkyl- oder Arylrest, und

x 0 bis 4

bedeuten.

15 R, R^1 und R^2 können H, einen Alkylrest, vorzugsweise einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest, der linear oder verzweigt sein kann, bedeuten. Falls R ein Alkylrest ist, ist R insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, speziell Methyl oder Ethyl. R, R^1 und R^2 können weiterhin einen Arylrest, vorzugsweise Phenyl, oder einen Arylalkylrest, vorzugsweise Benzyl, bedeuten.

20

R kann darüber hinaus einen Alkenylrest, vorzugsweise einen C_2 - C_6 -Alkenylrest, insbesondere Vinyl oder Allyl, oder einen Alkynylrest, vorzugsweise Ethinyl, bedeuten.

R^1 und R^2 können darüber hinaus einen Acylrest, vorzugsweise einen C_2 - C_6 -Acylrest, 25 insbesondere einen Acetylrest, bedeuten.

Beispiele für geeignete Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind SiCl_4 , MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 und Me_3SiCl .

30 Geeignete Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind beispielsweise $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ und Me_3SiOEt .

Geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel (V) sind beispielsweise $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NMeCOMe})$ und $\text{MeSi}(\text{NMeCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$.

35

Eine geeignete Verbindung der allgemeinen Formel (VI) ist beispielsweise $(\text{MeO})_3\text{SiNMe}_2$.

Beispiele für geeignete oligomere und polymere Organosiliciumverbindungen sind Methylsilikone und Ethylsilikone.

5 Ganz besonders bevorzugte siliciumorganische Bindemittel sind Methylsilikone, beispielsweise die Silres[®]-Marken der Fa. Wacker.

10 In einem ersten Schritt vermischt man Zirkondioxidpulver mit dem siliciumorganischen Bindemittel, gegebenenfalls einem Porenbildner, gegebenenfalls einer Säure, Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen zu einer knetbaren Masse. Vorzugsweise werden

- a) 50 bis 98 Gew.-% Zirkondioxidpulver,
- b) 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% der Organosilicium-
- 15 c) 0 bis 48 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% Porenbildner, und
- d) 0 bis 48 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weitere Zuschlagstoffe,

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt,

20 unter Zusatz von Wasser und einer Säure zu einer knetbaren Masse vermischt.

Das Zirkondioxidpulver hat eine hohe Oberfläche, üblicherweise ist es im wesentlichen monoklines Zirkondioxidpulver. Im wesentlichen monoklines Zirkondioxidpulver, das zu 85 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-% aus monoklinem Zirkondioxid

25 besteht, kann wie in EP-A 0 716 883 beschrieben durch Fällung von Zirkoniumsalzen mit Ammoniak hergestellt werden, indem man eine Zirkonylnitrat- oder Zirkonylchlorid-Lösung zu einer wässrigen Ammoniaklösung zugibt, wobei der pH-Wert von 14 auf 6 absinkt, das Fällungsprodukt auswäscht, trocknet und calciniert. Dazu stellt man zunächst

30 aus Zirkoncarbonat und Salzsäure eine möglichst konzentrierte, in der Regel 2 bis 5 mol-%ige Zirkonchlorid-Lösung oder bevorzugt aus Zirkoncarbonat und Salpetersäure eine möglichst konzentrierte, in der Regel 2 bis 5 mol-%ige Zirkonnitrat-Lösung her. Diese Lösung wird in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 60°C unter Kontrolle des pH-Wertes zu einer vorgelegten wässrigen Ammoniak-Lösung (ca. 15 mol-% NH₃) zugegeben, wobei die Zugabe bei einem pH-Wert von 6 bis 8 beendet wird und der pH-

35 Wert nicht unter 6 fallen darf. Daran schließt sich eine Nachrührzeit von im allgemeinen 30 bis 600 min an.

- 10 -

Das Fällungsprodukt wird beispielsweise auf einer Filterpresse ausgewaschen und von Ammoniumsalzen im wesentlichen befreit, getrocknet und bei einer Temperatur von 300 bis 600°C, bevorzugt von 400 bis 500°C und einem Druck von 0,05 bis 1 bar an Luft calciniert. Gelegentlich enthält das so hergestellte, im wesentlichen monokline
5 Zirkondioxid noch geringe Mengen der tetragonalen oder kubischen Modifikation. Den Anteil an der tetragonalen bzw. kubischen Modifikation kann man bis zur röntgenographischen Nachweisgrenze reduzieren, wenn vor der Calcinierung eine Trocknung unter einem Wasserdampfpartialdruck von 0,2 bis 0,9 bar durchgeführt wird. Die Trocknung erfordert beispielsweise bei 120°C ca. 16 Stunden.

10 Üblicherweise wird dem Zirkondioxidpulver und der Organosiliciumverbindung Wasser zugesetzt, um eine knetbare Masse zu erhalten.

Ferner kann der Katalysatorträgermasse eine Säure zugesetzt werden. Diese bewirkt eine
15 Peptisierung der Knetmasse. Geeignete Säuren sind beispielsweise Salpetersäure und Essigsäure, bevorzugt ist Salpetersäure.

Die Katalysatorträgermasse enthält üblicherweise einen Porenbildner. Geeignete
20 Porenbildner sind beispielsweise Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxid, Kohlenhydrate wie Cellulose und Zucker, Naturfasern, Pulp oder synthetische Polymere wie Polyvinylalkohol.

Die Katalysatorträger-Formmasse kann ferner weitere Zuschlagstoffe enthalten. Weitere
Zuschlagstoffe sind beispielsweise bekannte, die Rheologie beeinflussende Verbindungen.

25 Die Komponenten a) bis f) werden in üblichen Mischapparaturen vermischt und homogenisiert. Geeignete Mischapparaturen sind beispielsweise Knetter, Kollergänge und Mix-Muller, die eine gute Durchmischung und Homogenisierung der anfangs inhomogenen knetbaren Masse gewährleisten. Anschließend wird die Katalysatorträger-
30 Formmasse zu Formkörpern geformt, beispielsweise durch Extrudieren zu Strängen oder Hohlträgern.

Die Katalysatorträger-Formkörper werden üblicherweise anschließend getrocknet. Die
35 Trocknung wird beispielsweise bei einer Temperatur von 90 bis 120°C über einen Zeitraum von 10 bis 100 Stunden durchgeführt.

Anschließend wird der getrocknete Katalysatorträger-Formkörper calciniert. Die Calcinierung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 300 bis 800°C, bevorzugt von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 Stunden. Die Calcinierung wird vorzugsweise an Luft und bei Atmosphärendruck durchgeführt.

5

Die Calcinierung der mit dem betreffenden Metallsalzlösungen imprägnierten Katalysatorträger erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 350 bis 650°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 Stunden.

10 **Regenerierung des Dehydrierungskatalysators**

Bei der erfindungsgemäßen Dehydrierung von Carbonylverbindungen werden mit der Zeit geringe Mengen an schwersiedenden, hochmolekularen organischen Verbindungen oder Kohlenstoff gebildet, die sich auf der Katalysatoroberfläche und in den Poren abscheiden und den Katalysator mit der Zeit deaktivieren.

15

Gebrauchte Dehydrierkatalysatoren werden üblicherweise durch Spülen mit Inertgas, Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs, Spülen mit Inertgas und anschließender Aktivierung mit Wasserstoff regeneriert, wobei bei Atmosphärendruck gearbeitet wird. In dem Verfahren gemäß US 5,087,792 wird der Katalysator durch Spülen mit Inertgas, 20 Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs, Spülen mit Inertgas und anschließendem Durchleiten eines HCl/Sauerstoff-Gemischs zur Redispergierung des Aktivmetalls (Palladium) auf dem Träger regeneriert.

Vorzugsweise umfasst das Regenerierungsverfahren den nachstehenden Schritt (b):

- 25 (b) Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs enthaltend ein Inertgas bei einem Druck von 0,5 bis 20 bar und einer Gasbelastung von 1000 bis 50 000 h⁻¹ über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 h unter stufenweiser oder kontinuierlicher Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von einem Anfangswert von 0,01 bis 1 Vol.-% O₂ bis auf einen Endwert von 10 bis 25 Vol.-% O₂.

30

Üblicherweise wird vor Durchführung von Schritt (b) zunächst der Schritt (a) durchgeführt:

- (a) Spülen mit Inertgas bei einem Druck von 0,5 bis 2,0 bar und einer Gasbelastung von 1000 bis 50 000 h⁻¹.

35

Gegebenenfalls werden anschließend noch die Schritte (c) und/oder (d) durchgeführt:

(c) gegebenenfalls Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs enthaltend ein Inertgas bei einem Druck von 0,5 bis 20 bar und einer Gasbelastung von 10 bis 500 h⁻¹ über einen Zeitraum von 0,25 bis 100 h, wobei die Sauerstoffkonzentration 10 bis 25 Vol.-% O₂ beträgt;

5 (d) gegebenenfalls wiederholte schnelle entgegengesetzte Druckänderung um einen Faktor 2 bis 20 innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 20 bar.

Üblicherweise wird nach Schritt (b), (c) bzw. (d) der Schritt (e) durchgeführt:

(e) Spülen mit einem Inertgas oder Wasserdampf.

10

Vorzugsweise wird zuletzt noch der Schritt (f) durchgeführt:

(f) Aktivierung des Katalysators mit Wasserstoff.

15 Üblicherweise wird mindestens einer der Schritte (c) oder (d) durchgeführt wird und das gesamte Regenerierungsverfahren bei einer Temperatur von 300 bis 800°C durchgeführt. Die Schritte (b) und gegebenenfalls (c) werden vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb von 500°C durchgeführt.

20 Der Dehydrierungskatalysator liegt vorzugsweise in einem Dehydrierungsreaktor eingebaut vor. Er kann jedoch auch in einem separaten Regenerierungsreaktor regeneriert werden.

25 In Schritt (a) wird vorzugsweise so lange mit Inertgas gespült, bis das Spülgas im wesentlichen keine Spuren von Dehydrierungsprodukt und Wasserstoff mehr enthält, das heißt solche Spuren mit den gängigen analytischen Methoden, beispielsweise gaschromatographisch, nicht mehr nachweisbar sind. Im allgemeinen ist dazu bei einem Druck von 0,5 bis 2,0 bar und einer Gasbelastung von 1000 bis 50 000 h⁻¹ ein Spülen über einen Zeitraum von 0,1 bis 24 h erforderlich. Der Druck beträgt vorzugsweise 1 bis 1,5 bar, die Gasbelastung vorzugsweise 2000 bis 20 000 h⁻¹. Die Dauer des Spülschritts beträgt 30 vorzugsweise 0,1 bis 6 Stunden. Als Inertgas wird im allgemeinen Stickstoff eingesetzt. Das Spülgas kann darüber hinaus Wasserdampf in Mengen von beispielsweise 10 bis 90 Vol.-% enthalten.

35 In Schritt (b) wird ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch durch die Katalysatorschüttung durchgeleitet, um die oberflächlichen Koksablagerungen auf den Katalysatorpartikeln abzubrennen. Als sauerstoffhaltiges Gasgemisch wird vorzugsweise verdünnte Luft eingesetzt, die neben einem Inertgas auch Wasserdampf, beispielsweise in Mengen von 10 bis 90 Vol.-%, enthalten kann. Der Sauerstoffgehalt wird dabei sukzessive erhöht, im

- allgemeinen von einer Ausgangskonzentration von 0,01 bis 1 Vol.-%, beispielsweise 0,1 Vol.-%, auf eine Endkonzentration von 10 bis 25 Vol.-%. Enthält das sauerstoffhaltige Gas keinen Wasserdampf und wird mit Luft gearbeitet, so beträgt die Endkonzentration im allgemeinen ca. 21 Vol.-%. Sauerstoff. Wesentlich ist, dass bei einem Druck deutlich oberhalb des Druckes, der während der Dehydrierung herrscht, gearbeitet wird. Der Druck beträgt vorzugsweise 3 bis 7 bar, beispielsweise 4 bis 6 bar. Die Behandlungsdauer liegt vorzugsweise bei 0,5 bis 12 h, beispielsweise bei 1 bis 9 h. Im allgemeinen wird mit einer hohen Gasbelastung gearbeitet. Diese liegt vorzugsweise bei 2000 bis 20 000 h⁻¹.
- 10 In Schritt (c) wird ein sauerstoffhaltiges Gasmisch durch die Katalysatorschüttung geleitet, welches einen hohen Sauerstoffanteil aufweist. Vorzugsweise wird dazu Luft eingesetzt. Das sauerstoffhaltige Gasmisch kann Wasserdampf enthalten, beispielsweise in Mengen von 10 bis 90 Vol.-%. In diesem Schritt wird in den Poren der Katalysatorpartikel abgelagerter Koks abgebrannt. Dabei wird bei niedrigen
15 Gasbelastungen von im allgemeinen 10 bis 500 h⁻¹, vorzugsweise 20 bis 100 h⁻¹ gearbeitet. Der Druck ist unkritisch, er kann gleich dem Druck in Schritt (b) oder niedriger sein. Im Allgemeinen beträgt er 0,5 bis 20 bar, bevorzugt 1 bis 5 bar.
- In Schritt (d) wird der Druck wiederholt schnell entgegengesetzt geändert, es folgt also in
20 kurzen Zeitabständen Druckerhöhung auf Druckerniedrigung. Auf diese Weise kann in den Poren gebildetes CO₂ wirksam entfernt werden. Vorzugsweise wird der Druck 2 bis 20 mal um einen Faktor 2 bis 5 innerhalb des Bereichs von 1 bis 5 bar geändert. Beispielsweise werden insgesamt 3 Druckerhöhungen und -erniedrigungen von 1 auf 5 beziehungsweise 5 auf 1 bar durchgeführt. Die Gesamtdauer aller Druckerhöhungs- und Druckerniedrigungsschritte beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1 h. Damit sich der Druck in dem Reaktor schnell
25 aufbaut, ist die Gasbelastung nicht zu niedrig zu wählen und beträgt im allgemeinen 100 bis 50 000 h⁻¹, vorzugsweise 1000 bis 20 000 h⁻¹.
- Schritt (c) und Schritt (d) können alternativ durchgeführt werden, üblicherweise wird
30 zumindest einer dieser Schritte durchgeführt. Schritt (d) wird insbesondere dann durchgeführt, wenn Schritt (c) über einen kurzen Zeitraum von beispielsweise 0,25 bis 5 h durchgeführt wurde. Wird Schritt (c) über einen längeren Zeitraum von beispielsweise 20 bis 100 h durchgeführt, kann auf Schritt (d) verzichtet werden.
- 35 In Schritt (e) wird mit Inertgas wie Stickstoff oder Argon oder Wasserdampf gespült, vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 min bis 1 h. Darauf folgt in Schritt (f) die an sich bekannte Aktivierung des Katalysators mit Wasserstoff. Sie kann mit reinem Wasserstoff

oder mit einem wasserstoffhaltigen Gas, das ein Inertgas und/oder Wasserdampf, beispielsweise in Mengen von 10 bis 90 Vol.-%, enthalten kann, durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Aktivierung bei Normaldruck über einen Zeitraum von 10 min bis 2 h durchgeführt.

5

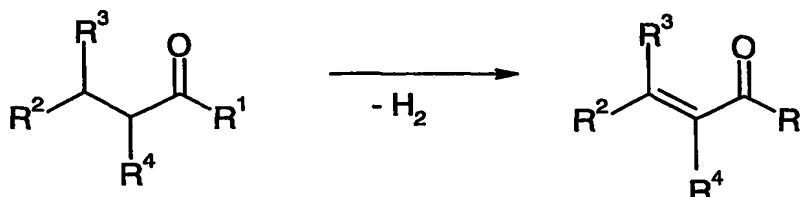
In allen Schritten (a) bis (f) beträgt die Temperatur in der Regel 300 bis 800°C, vorzugsweise 400 bis 700°C. Die Schritte (b) und (c) werden vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb von 500°C durchgeführt.

10 Dehydrierung

Die Gasphasen-Dehydrierung der Carbonylverbindung erfolgt als sogenannte nicht-oxidative Dehydrierung. Dabei wird die entsprechende gesättigte Carbonylverbindung in einem Dehydrierreaktor an dem dehydrieraktiven Katalysator zumindest teilweise zu der alpha, beta-ungesättigten Carbonylverbindung dehydriert, wobei gegebenenfalls auch
15 mehrfach ungesättigte Produkte gebildet werden können. Daneben fallen Wasserstoff und in geringen Mengen auch niedermolekulare Nebenprodukte wie Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen an. Je nach Fahrweise der Dehydrierung können außerdem Kohlenstoffoxide (CO, CO₂), Wasser und Stickstoff im Produktgasgemisch enthalten sein. Daneben liegt im Produktgasgemisch in der Regel auch noch nicht umgesetztes Edukt vor.

20

Als cyclische oder acyclische Carbonylverbindungen können cyclische oder acyclische Aldehyde oder Ketone dehydriert werden. Beispiele für acyclische Aldehyde und Ketone, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu den entsprechenden alpha, beta-ungesättigten Verbindungen dehydriert werden können, sind Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, iso-Valeraldehyd, Butanon, 2-Pentanon und 2-Hexanon. Die
25 Dehydrierung folgt dabei dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema:

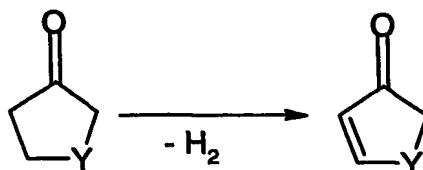


30

wobei R^1 H oder Methyl, R^2 H, Methyl oder Ethyl und R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, C₁-C₄-Alkyl (Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl bedeuten.

- 5 Als cyclische Ketone können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon dehydriert werden. Die Dehydrierung der cyclischen Ketone folgt dem allgemeinen Reaktionsschema:

10



wobei Y -CH₂-, -CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂- bedeutet.

15

Die nicht-oxidative katalytische Dehydrierung kann mit oder ohne sauerstoffhaltigem Gas als zusätzlichem Einsatzgasstrom durchgeführt werden.

- Ein Merkmal der nicht-oxidativen Fahrweise gegenüber einer oxidativen Fahrweise ist das Vorhandensein von Wasserstoff im Austragsgas. Bei der oxidativen Dehydrierung wird
20 kein freier Wasserstoff in wesentlichen Mengen gebildet.

- Die nicht-oxidative katalytische Dehydrierung kann grundsätzlich in allen aus dem Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Fahrweisen durchgeführt werden. Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von erfindungsgemäß geeigneten
25 Dehydrierverfahren enthält auch „Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes“ (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA).

- 30 Eine geeignete Reaktorform ist der Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor. Bei diesen befindet sich der Katalysator (Dehydrierungskatalysator und, bei Arbeiten mit Sauerstoff als zusätzlichem Einsatzgasstrom, gegebenenfalls spezieller Oxidationskatalysator) als Festbett in einem Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsrohren. Die Reaktionsrohre werden üblicherweise dadurch indirekt beheizt, dass in dem die

Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, z.B. ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird oder ein Wärmeträgermedium (Salzbad, Wälzgas etc.) eingesetzt wird. Es kann auch eine elektrische Beheizung der Reaktionsrohre mit Heizmanschetten erfolgen. Übliche Reaktionsrohr-Innendurchmesser betragen etwa 10 bis 15 cm. Ein typischer

5 Dehydrierrohrbündelreaktor umfasst ca. 10 bis 10000 Reaktionsrohre, bevorzugt ca. 10 bis 200 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich üblicherweise im Bereich von 300 bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600°C. Der Arbeitsdruck liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 8 bar, häufig zwischen 1 und 2 bar bei

10 Verwendung einer geringen Wasserdampfverdünnung (analog dem Linde-Verfahren zur Propan-Dehydrierung), aber auch zwischen 3 und 8 bar bei Verwendung einer hohen Wasserdampfverdünnung (analog dem sogenannten „steam active reforming process“ (STAR-Prozess) zur Dehydrierung von Propan oder Butan von Phillips Petroleum Co., siehe US 4,902,849, US 4,996,387 und US 5,389,342). Typische Katalysatorbelastungen (GHSV) liegen bei 500 bis 2000 h⁻¹, bezogen auf eingesetzten Kohlenwasserstoff. Die

15 Katalysatorgeometrie kann beispielsweise kugelförmig oder zylindrisch (hohl oder voll) sein.

Die nicht-oxidative katalytische Dehydrierung kann auch, wie in Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313 beschrieben, heterogen katalysiert im Wirbelbett durchgeführt werden.

20 Zweckmäßigerweise werden dabei zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben, von denen sich eines in der Regel im Zustand der Regenerierung befindet. Der Arbeitsdruck beträgt typischerweise 1 bis 2 bar, die Dehydriertemperatur in der Regel 550 bis 600°C. Die für die Dehydrierung erforderliche Wärme wird dabei in das Reaktionssystem eingebracht, indem der Dehydrierkatalysator auf die Reaktionstemperatur vorerhitzt wird. Durch die

25 Zumischung eines Sauerstoff enthaltenden zusätzlichen Einsatzgasstroms (Co-Feed) kann auf die Vorerhitzer verzichtet werden, und die benötigte Wärme direkt im Reaktorsystem durch Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt werden. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Wasserstoff enthaltender Co-Feed zugemischt werden.

30 Die nicht-oxidative katalytische Dehydrierung kann mit oder ohne sauerstoffhaltigem Gas als Co-Feed in einem Hordenreaktor durchgeführt werden. Dieser enthält ein oder mehrere aufeinanderfolgende Katalysatorbetten. Die Anzahl der Katalysatorbetten kann 1 bis 20, zweckmäßigerweise 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 und insbesondere 1 bis 3 betragen. Die Katalysatorbetten werden vorzugsweise radial oder axial vom Reaktionsgas durchströmt.

35 Im allgemeinen wird ein solcher Hordenreaktor mit einem Katalysatorfestbett betrieben. Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von konzentrisch angeordneten zylindrischen Gitterrosten angeordnet.

Ein Schachtofenreaktor entspricht einer Horde. Die Durchführung der Dehydrierung in einem einzelnen Schachtofenreaktor entspricht einer bevorzugten Ausführungsform, wobei mit sauerstoffhaltigem Co-Feed gearbeitet werden kann. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Dehydrierung in einem Hordenreaktor mit 3 Katalysatorbetten durchgeführt. Bei einer Fahrweise ohne sauerstoffhaltigem Gas als Co-Feed wird das Reaktionsgasgemisch im Hordenreaktor auf seinem Weg von einem Katalysatorbett zum nächsten Katalysatorbett einer Zwischenerhitzung unterworfen, z.B. durch Überleiten über mit heißen Gasen erhitze Wärmeaustauscherflächen oder durch Durchleiten durch mit heißen Brenngasen beheizte Rohre.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die nicht-oxidative katalytische Dehydrierung autotherm durchgeführt. Dazu wird dem Reaktionsgasgemisch in mindestens einer Reaktionszone zusätzlich Sauerstoff zugemischt und der in dem Reaktionsgasgemisch enthaltene Wasserstoff und/oder Kohlenwasserstoff zumindest teilweise verbrannt, wodurch zumindest ein Teil der benötigten Dehydrierwärme in der mindestens einen Reaktionszone direkt in dem Reaktionsgasgemisch erzeugt wird.

Im allgemeinen wird die Menge des dem Reaktionsgasgemisch zugesetzten sauerstoffhaltigen Gases so gewählt, dass durch die Verbrennung von im Reaktionsgasgemisch vorhandenen Wasserstoff und gegebenenfalls von den im Reaktionsgasgemisch vorliegenden Carbonylverbindungen und/oder von in Form von Koks vorliegendem Kohlenstoff die für die Dehydrierung benötigte Wärmemenge erzeugt wird. Im Allgemeinen beträgt die insgesamt zugeführte Sauerstoffmenge, bezogen auf die Gesamtmenge der Carbonylverbindungen, 0,001 bis 0,5 mol/mol, bevorzugt 0,005 bis 0,2 mol/mol, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 mol/mol. Sauerstoff kann entweder als reiner Sauerstoff oder als sauerstoffhaltiges Gas im Gemisch mit Inertgasen, beispielsweise in Form von Luft, eingesetzt werden. Die Inertgase und die resultierenden Verbrennungsgase wirken im allgemeinen zusätzlich verdünnend und fördern damit die heterogen katalysierte Dehydrierung.

Der zur Wärmeerzeugung verbrannte Wasserstoff ist der bei der katalytischen Dehydrierung gebildete Wasserstoff sowie gegebenenfalls dem Reaktionsgasgemisch als wasserstoffhaltiges Gas zusätzlich zugesetzter Wasserstoff. Vorzugsweise sollte soviel Wasserstoff zugegen sein, dass das Molverhältnis H_2/O_2 im Reaktionsgasgemisch unmittelbar nach der Einspeisung von Sauerstoff 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 mol/mol beträgt. Dies gilt bei mehrstufigen Reaktoren für jede Zwischeneinspeisung von sauerstoffhaltigem und gegebenenfalls wasserstoffhaltigem Gas.

Die Wasserstoffverbrennung erfolgt katalytisch. Der eingesetzte Dehydrierungskatalysator katalysiert im Allgemeinen auch die Verbrennung der Carbonylverbindung und von Wasserstoff mit Sauerstoff, so dass grundsätzlich kein von diesem verschiedener spezieller Oxidationskatalysator erforderlich ist. In einer Ausführungsform wird in Gegenwart eines oder mehrerer Oxidationskatalysatoren gearbeitet, die selektiv die Verbrennung von Wasserstoff zu Sauerstoff in Gegenwart der Carbonylverbindung katalysieren. Die Verbrennung der Carbonylverbindung mit Sauerstoff zu CO, CO₂ und Wasser läuft dadurch nur in untergeordnetem Maße ab. Vorzugsweise liegen der Dehydrierungskatalysator und der Oxidationskatalysator in verschiedenen Reaktionszonen vor.

Bei mehrstufiger Reaktionsführung kann der Oxidationskatalysator in nur einer, in mehreren oder in allen Reaktionszonen vorliegen.

Bevorzugt ist der Katalysator, der selektiv die Oxidation von Wasserstoff katalysiert, an den Stellen angeordnet, an denen höhere Sauerstoffpartialdrucke herrschen als an anderen Stellen des Reaktors, insbesondere in der Nähe der Einspeisungsstelle für das sauerstoffhaltige Gas. Die Einspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und/oder wasserstoffhaltigem Gas kann an einer oder an mehreren Stelle des Reaktors erfolgen.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Zwischeneinspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und von wasserstoffhaltigem Gas vor jeder Horde eines Hordenreaktors. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Einspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und von wasserstoffhaltigem Gas vor jeder Horde außer der ersten Horde. In einer Ausführungsform ist hinter jeder Einspeisungsstelle eine Schicht aus einem speziellen Oxidationskatalysator vorhanden, gefolgt von einer Schicht aus dem Dehydrierungskatalysator. In einer weiteren Ausführungsform ist kein spezieller Oxidationskatalysator vorhanden. Die Dehydriertemperatur beträgt im allgemeinen 400 bis 1100°C, der Druck im letzten Katalysatorbett des Hordenreaktors im Allgemeinen 0,2 bis 5 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar. Die Belastung (GHSV) beträgt im allgemeinen 500 bis 2000 h⁻¹, bei Hochlastfahrweise auch bis zu 100 000 h⁻¹, bevorzugt 4000 bis 16 000 h⁻¹.

Ein bevorzugter Katalysator, der selektiv die Verbrennung von Wasserstoff katalysiert, enthält Oxide und/oder Phosphate, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Oxiden und/oder Phosphaten von Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon oder Bismut. Ein weiterer bevorzugter Katalysator, der die Verbrennung von Wasserstoff katalysiert, enthält ein Edelmetall der VIII. und/oder I. Nebengruppe.

Aufarbeitung des Dehydrier austrags

Die Aufarbeitung des Dehydrier austrages kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

- 5 Der Reaktionsaustrag der Dehydrierung besteht im wesentlichen aus der alpha, beta-
ungesättigten Carbonylverbindung, nicht umgesetzter Eduktverbindung, Wasser,
Wasserstoff, CO, CO₂ sowie leicht siedenden Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethen,
Ethan, Propen und Propan. Leichtsiedende Bestandteile des Reaktorausstrages können in
10 einem Kondensator abgetrennt werden, wobei als Kondensat ein Gemisch aus Wasser,
Produkt und Edukt erhalten wird. Wegen der hohen Polarität der Edukt- und Produkt-
Carbonylverbindungen kommt es häufig zu keiner oder nur schlechter Phasentrennung in
organische und wässrige Phase. In diesem Fall kann die Aufarbeitung eine Extraktion des
wässrigen Kondensats mit einem organischen Extraktionsmittel umfassen. Dabei wird
15 vorzugsweise ein Extraktionsmittel eingesetzt, das entweder einen deutlich höheren oder
einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als Edukt und Produkt aufweist. Anschließend wird
in einer Destillation das Extraktionsmittel wieder gewonnen. Das verbleibende
Edukt/Produkt-Gemisch wird anschließend in einer weiteren Destillation aufgetrennt.
Vorzugsweise wird das wieder gewonnene Edukt in die Dehydrierung zurückgeführt. Beim
20 Vorliegen von Azeotropen zwischen Wasser und dem Edukt und/oder Produkt wird das
Extraktionsmittel bevorzugt so gewählt, dass es beim Abdestillieren zugleich das in der
organischen Phase verbliebene Wasser mit herauschleppt. Alternativ kann an Stelle einer
Extraktion Wasser auch durch Azeotropdestillation mit einem geeigneten Schleppmittel
wie beispielsweise Cyclohexan abgetrennt werden.
- 25 Die Aufarbeitung kann wie in der Figur I für die Dehydrierung von Cyclopentanon zu 2-
Cyclopenten-1-on beispielhaft dargestellt erfolgen. Cyclopentanon (1) und Wasser/Dampf-
Gemisch (2) werden dem Verdampfer (3) zugeführt und gemeinsam verdampft. In das
gasförmige Cyclopentanon/Wasserdampf-Gemisch werden Wasserstoff (4) und optional
Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas (5) eingespeist und das Gasgemisch wird dem
30 Dehydrierreaktor (6) zugeführt. Der Reaktorausstrag (7) enthält im wesentlichen das
Dehydrierprodukt 2-Cyclopenten-1-on, nicht umgesetztes Cyclopentanon, Wasserdampf,
Wasserstoff, CO, CO₂ sowie leichtsiedende Kohlenwasserstoffe wie Methan. In dem
Kondensator (8) werden Leichtsieder (9) wie Wasserstoff, CO, CO₂ und Methan
abgetrennt. Das Kondensat (10) besteht im wesentlichen aus Wasser, 2-Cyclopenten-1-on
35 und Cyclopentanon. In einer nachfolgenden Extraktionsstufe (11) werden die organischen
Bestandteile des Kondensats (10) mit einem organischen Extraktionsmittel (15) extrahiert.
Geeignete organische Extraktionsmittel sind beispielsweise Ethylacetat, Methyl-tert.-

butylether und Dichlormethan. Die die Extraktionsstufe (11) verlassende wässrige Phase kann zumindest teilweise als Teilstrom (12a) in die Deyhdrierung zurückgeführt werden. Die die Extraktionsstufe verlassende organische Phase (13), die im wesentlichen aus 2-Cyclopenten-1-on, Cyclopentanon und organischem Extraktionsmittel besteht, wird der Destillationskolonne (14) zugeführt, in der das organische Extraktionsmittel, beispielsweise bei einem Druck von 150 mbar, über Kopf abgezogen und so wieder gewonnen wird. Um die Anreicherung von Nebenprodukten zu vermeiden, wird ein Teilstrom (15a) („Purge-Strom“) des wieder gewonnenen Extraktionsmittels von dem Hauptstrom (15) abgetrennt. Der im wesentlichen aus Cyclopentanon und 2-Cyclopenten-1-on bestehende Sumpfabzugsstrom (16) wird in einer weiteren Destillationskolonne (17), bevorzugt unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 70 mbar, in Cyclopentanon 18 als Kopfprodukt und 2-Cyclopenten-1-on (19) als Sumpfprodukt aufgetrennt. Das Cyclopentanon 18 wird in die Dehydrierung zurückgeführt. Das Roh-Produkt (19) wird in einer nachgeschalteten Reindestillationskolonne (20) durch Destillation weiter aufgereinigt, wobei das Reinprodukt als Kopfabzugsstrom (21) gewonnen wird. Die Reindestillationskolonne (20) wird bevorzugt bei vermindertem Druck, beispielsweise von 30 mbar, betrieben. Dabei werden Sumpflverflüssiger (22), beispielsweise Propylencarbonat oder Fettalkoholethoxylate, zugesetzt. Hochsiedende Verunreinigungen werden mit dem Sumpflverflüssiger als Sumpfabzugsstrom (23) („Purge-Strom“) entfernt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Dehydrierkatalysators

1000 g eines gesplitteten $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ -Mischoxides der Firma Norton (Siebfraktion 1,6 bis 2 mm) wurden mit einer Lösung von 11,992 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 7,888 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5950 ml Ethanol übergossen.

Das überstehende Ethanol wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert. Danach wurde der erhaltene Katalysator mit einer Lösung von 7,68 g CsNO_3 , 13,54 g KNO_3 und 98,329 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 23 ml H_2O übergossen. Das überstehende Wasser wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 85 m²/g. Quecksilber-Porosimetrie-Messungen ergaben ein Porenvolumen von 0,29 ml/g.

Beispiel 2

5 Dehydrierung von Cyclopentanon zu 2-Cyclopentenon

Über einen Verdampfer werden Cyclopentanon und Wasser gemeinsam verdampft und in einem kontinuierlichen Verfahren in einem Rohrreaktor bei 500°C an dem Katalysator aus Beispiel 1 dehydriert. Das Massenverhältnis der Zuläufe Wasserdampf : Cyclopentanon beträgt 1:1. Der Katalysator wird mit einer LHSV von 1,25/h belastet. Die LHSV ist
10 definiert als Strom Cyclopentanon (definiert als flüssiger Volumenstrom bei Standardbedingungen) pro Volumen der Katalysatorschüttung.

Der Reaktorausstrag wird an einem Kühler bei 0°C verflüssigt und von nicht kondensierten gasförmigen Bestandteilen getrennt. Der verflüssigte Reaktionsausstrag, der zu ca. 50 %
15 Wasser enthält, wird mit Ethylacetat extrahiert. Nach Trennung der beiden Phasen wird die organische Phase, die im Wesentlichen aus dem Extraktionsmittel, Cyclopentanon und Cyclopentenon besteht, einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Zunächst wird unter vermindertem Druck das Extraktionsmittel (Ethylacetat) bei 150
20 mbar und 40°C über Kopf abdestilliert. Die über Sumpf abgezogene Schwertsiederfraktion wird mit Sumpffverflüssiger versetzt. Daraus werden in den folgenden Destillationsstufen wiederum unter vermindertem Druck zunächst Cyclopentanon bei 70 mbar und 60°C und schließlich 2-Cyclopenten-1-on bei 30 mbar und 60°C über Kopf abgetrennt.

25 Das erhaltene Cyclopentenon besitzt eine Reinheit von > 99,5 %. Das zurückgewonnene Cyclopentanon wird erneut zur Dehydrierung eingesetzt. Das Extraktionsmittel wird in die Extraktion zurückgeführt.

Bei einem 8-stündigen Testlauf wurde ein durchschnittlicher Umsatz von 18 %, von ca. 24
30 % nach 1 h auf ca. 8 % nach 8 h abfallend, bei einer durchschnittlichen Selektivität der Bildung von 2-Cyclopenten-1-on von 85 % erzielt. Als Nebenprodukt wurden neben organischen Ablagerungen auf dem Katalysator praktisch ausschließlich gasförmige Verbindungen wie Methan, Ethylen, Propylen und Kohlenstoffoxide gebildet.

35 Der Katalysator wird in regelmäßigen Abständen regeneriert.

Beispiel 3

Das Beispiel wurde analog Beispiel 2, jedoch mit einer LHSV von $0,4 \text{ h}^{-1}$ und einem Wasserdampfanteil von 50 Gew.-%, bezogen auf Cyclopentanon, durchgeführt. Die Austräge wurden gesammelt und nach 8 Stunden analysiert. Es wurde ein Umsatz von

5 24,8% gefunden.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von alpha, beta-ungesättigten acyclischen oder cyclischen Carbonylverbindungen durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen in der Gasphase an einem heterogenen Dehydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Dehydrierkatalysator Platin und/oder Palladium und Zinn auf einem oxidischen Träger enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidische Träger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Lanthanoxid und Ceroxid.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Dehydrierungskatalysator Zirkondioxid und/oder Siliziumdioxid enthält.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Dehydrierungskatalysator zusätzlich mindestens ein Element der I. oder II. Hauptgruppe und mindestens ein Element der III. Nebengruppe, einschließlich der Lanthaniden und Actiniden, enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Dehydrierungskatalysator Caesium und/oder Kalium enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dehydrierungskatalysator Lanthan und/oder Cer enthält.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung in Gegenwart von molekularem Sauerstoff unter autothermen Bedingungen durchgeführt wird.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein regenerierter Dehydrierkatalysator eingesetzt wird, wobei die Regenerierung zumindest den folgenden Schritt umfasst:
Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs enthaltend ein Inertgas durch das Katalysatorbett bei einem Druck von 2 bis 20 bar und einer Gasbelastung von 1000

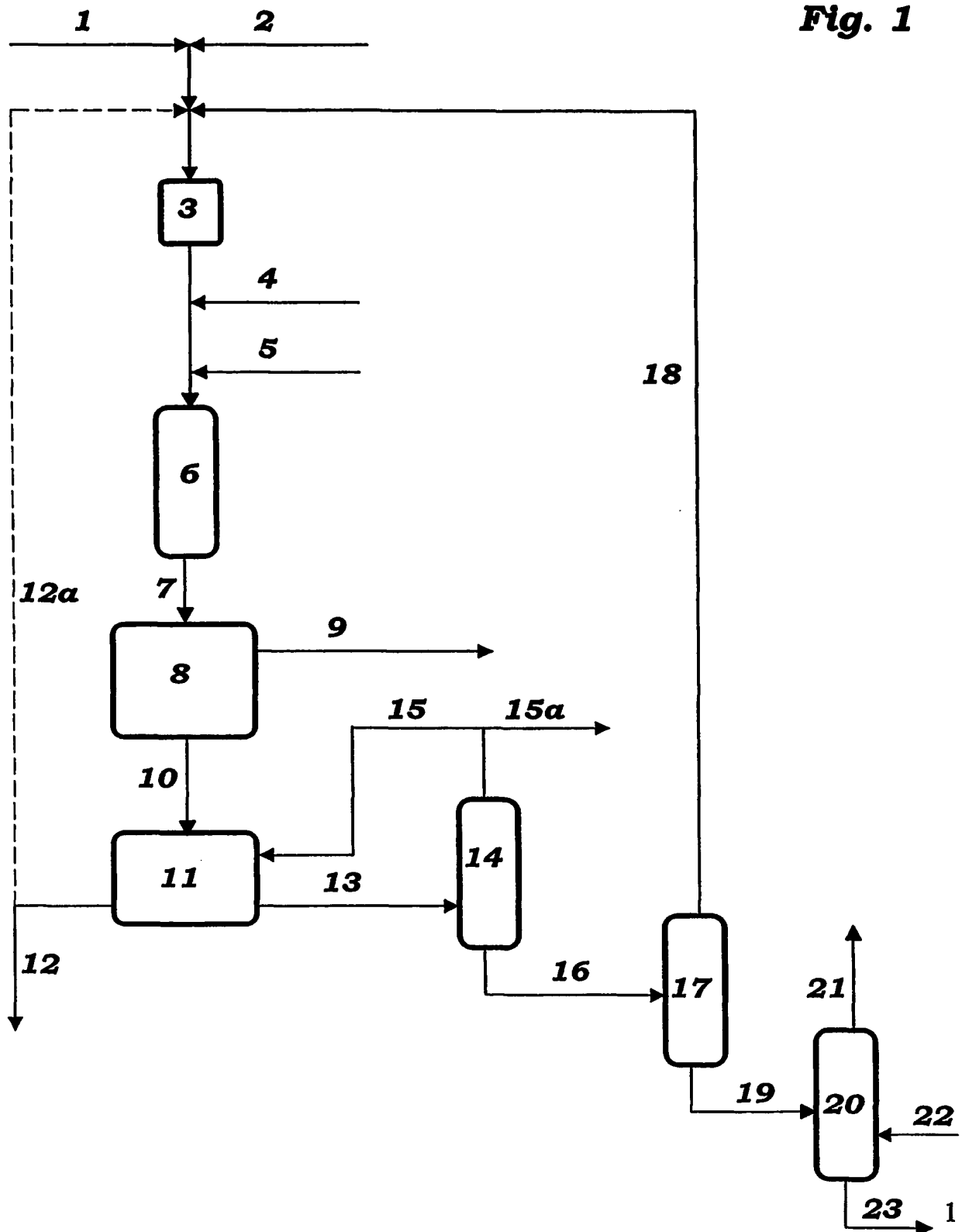
- 2 -

bis 50 000 h⁻¹ über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 h unter stufenweiser oder kontinuierlicher Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von einem Anfangswert von 0,01 bis 1 Vol.-% O₂ bis auf einen Endwert von 10 bis 25 Vol.-% O₂.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierung des Dehydrierkatalysators die Schritte (a), (b) und (e) und gegebenenfalls (c), (d) und (f) umfasst:
- 10 (a) Spülen mit Inertgas bei einem Druck von 0,5 bis 2,0 bar und einer Gasbelastung von 1000 bis 50 000 h⁻¹;
- 15 (b) Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs enthaltend ein Inertgas durch das Katalysatorbett bei einem Druck von 2 bis 20 bar und einer Gasbelastung von 1000 bis 50 000 h⁻¹ über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 h unter stufenweiser oder kontinuierlicher Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von einem Anfangswert von 0,01 bis 1 Vol.-% O₂ bis auf einen Endwert von 10 bis 25 Vol.-% O₂;
- 20 (c) gegebenenfalls Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gasgemischs enthaltend ein Inertgas bei einem Druck von 0,5 bis 20 bar und einer Gasbelastung von 10 bis 500 h⁻¹ über einen Zeitraum von 0,25 bis 100 h, wobei die Sauerstoffkonzentration 10 bis 25 Vol.-% O₂ beträgt;
- (d) gegebenenfalls wiederholte schnelle entgegengesetzte Druckänderung um einen Faktor 2 bis 20 innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 20 bar;
- (e) Spülen mit einem Inertgas;
- 25 (f) Aktivierung des Katalysators mit Wasserstoff;
- wobei mindestens einer der Schritte (c) oder (d) durchgeführt wird und das gesamte Regenerierungsverfahren bei einer Temperatur von 300 bis 800°C durchgeführt wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte (b) und gegebenenfalls (c) bei einer Temperatur von > 500°C durchgeführt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen oder acyclischen Carbonylverbindungen cyclische oder acyclische Aldehyde oder Ketone sind.
- 35

- 3 -

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein acyclischer Aldehyd oder Keton, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, iso-Valeraldehyd, Butanon, 2-Pentanon und 2-Hexanon, dehydriert wird.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein cyclischer Keton, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cylopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon, dehydriert wird.
- 10 14. Verwendung des regenerierten Dehydrierkatalysators, wie er in einem der Ansprüche 8 bis 10 definiert ist, in dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/65 C07C49/597

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/55108 A (BASF AG ; PINKOS ROLF (DE); FISCHER ROLF (DE)) 21 September 2000 (2000-09-21) claims 1-10; examples 1-12	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2004

Date of mailing of the international search report

28/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008191

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0055108	A	21-09-2000	DE 19911169 A1	14-09-2000
			CN 1343191 T	03-04-2002
			DE 50003184 D1	11-09-2003
			WO 0055108 A1	21-09-2000
			EP 1161409 A1	12-12-2001
			ES 2204527 T3	01-05-2004
			JP 2002539180 T	19-11-2002
			US 6433229 B1	13-08-2002
<hr/>				

Best Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008191

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C45/65 C07C49/597

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/55108 A (BASF AG ; PINKOS ROLF (DE); FISCHER ROLF (DE)) 21. September 2000 (2000-09-21) Ansprüche 1-10; Beispiele 1-12	1-14

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0055108	A	21-09-2000	DE	19911169 A1	14-09-2000
			CN	1343191 T	03-04-2002
			DE	50003184 D1	11-09-2003
			WO	0055108 A1	21-09-2000
			EP	1161409 A1	12-12-2001
			ES	2204527 T3	01-05-2004
			JP	2002539180 T	19-11-2002
			US	6433229 B1	13-08-2002
<hr/>					

Rest Available Copy